

# BEST AVAILABLE COPY

DERWENT-ACC-NO: 1985-162181

DERWENT-WEEK: 198527

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Moisture resistant, epoxy! resin compsn. - contg.  
lanolin curing agents and have wax for sealing  
semiconductors

PATENT-ASSIGNEE: TOYOTA CENT RES & DEV LAB [TOYW]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0199729 (October 25, 1983) , 1984JP0133877 (June 28, 1984)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE     | LANGUAGE | PAGES | MAINIPC |
|---------------|--------------|----------|-------|---------|
| JP 60092318 A | May 23, 1985 | N/A      | 005   | N/A     |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO       | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO       | APPL-DATE        |
|--------------|-----------------|---------------|------------------|
| JP 60092318A | N/A             | 1983JP0199729 | October 25, 1983 |

INT-CL (IPC): C08G059/18, C08L063/00 , C08L091/00 , H01L023/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60092318A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (a) 100 pts. wt. of epoxy resin, (b) 0.110 pts. wt. of hydrous lanolin and/or its deriv., (c) 0.110 pts. wt. of haze wax, and (d) curing agent.

The cpd. (c) includes e.g. purified hydrous lanolin, acids obtd. by removing alcohols from the hydrous lanolin, or metal salt of the acids. Pref. metal includes e.g. Ba, Mg, An, Al, Ca or Na. The curing (d) includes e.g. phthalic anhydride, succinic anhydride, methphenylene diamine, diamino diphenylsulphone, polymethylene diamine or phenol resin. Ratio of the epoxy resin and the curing agent is 0.81.2 by chemical equivalence. Accelerators are e.g. 2-methyl-imidazole, triethylamine, N-amino-ethylpiperazine or complex of triethylamine and BF2.

USE/ADVANTAGE - Semiconductors are sealed with said epoxy resin compsn.. The compsn. has improved resistance to moisture. Anticorrosion membrane is formed on the surface of the semiconductor. Invasion of ionic impurities into the semiconductors can be prevented. /0

TITLE-TERMS: MOIST RESISTANCE POLYPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN LANOLIN CURE AGENT WAX SEAL SEMICONDUCTOR

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 U11 V04

CPI-CODES: A05-A01E2; A08-D01; A08-S08; A12-E04; A12-E07C; L03-D03G;

EPI-CODES: U11-A07; V04-S01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0517U; 0842U ; 0850U ; 1013U ; 1694U ; 5087U ; 5263U ; 5302U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0035 0205 0211 0224 0042 0057 0060 0066 0069 0171 0183 0226 1277 1282 3184 1357 1359 2002 2020 2218 2280 2285 2287 2296 2299 2300 2301 2302 2307 2315 2333 2544 3251 3252 2738 3279

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-92318

|                         |      |          |                       |
|-------------------------|------|----------|-----------------------|
| ⑫ Int.Cl. <sup>4</sup>  | 識別記号 | 庁内整理番号   | ⑬ 公開 昭和60年(1985)5月23日 |
| C 08 G 59/18            |      | 6958-4 J |                       |
| C 08 L 63/00            |      | 6958-4 J |                       |
| H 01 L 23/30            |      | 7738-5 F |                       |
| (C 08 L 63/00<br>91:00) |      | 6958-4 J | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁) |

⑭ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物

⑮ 特願 昭58-199729  
⑯ 出願 昭58(1983)10月25日

⑰ 発明者 佐藤 重幸 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 ⑱ 発明者 松下 光正 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
 ⑲ 出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
 ⑳ 代理人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂と、硬化剤と、ラノリンまたはラノリン誘導体の一方または双方及び木ろうから成る添加剤とからなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) エポキシ樹脂は、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂のうちの少なくとも1種である特許請求の範囲第(1)項記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) ラノリン誘導体は、ラノリン脂肪酸、ラノリン脂肪酸金属塩のうちの少なくとも1種である特許請求の範囲第(1)項記載のエポキシ樹脂組成物。

(4) ラノリン脂肪酸金属塩は、ラノリン酸バリ

ウム、ラノリン酸マグネシウム、ラノリン酸亜鉛、ラノリン酸アルミニウム、ラノリン酸カルシウム、ラノリン酸ナトリウムである特許請求の範囲第(3)項記載のエポキシ樹脂組成物。

(5) ラノリンまたはラノリン誘導体の一方または双方がエポキシ樹脂100重量部に対して0.1～10重量部含まれている特許請求の範囲第(1)項記載のエポキシ樹脂組成物。

(6) 木ろうは、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～10重量部配合して成る特許請求の範囲第(1)項記載のエポキシ樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、半導体装置やその他の電子回路部品の封止用樹脂等に使用されるエポキシ樹脂組成物に関する。

一般に、エポキシ樹脂は、アミン類、酸無水物、フェノール樹脂などの硬化剤を用いて硬化すると、電気的、機械的、熱的性質に優れたものが得られるため、半導体装置やその他の電子回路部品を外部雰囲気や機械的衝撃から保護するための封

止用樹脂として用いられている。更に、エポキシ樹脂による樹脂封止は、セラミックあるいは金属による封止に比べて、生産性、経済性の面で利点が多く、多用されている。

ところで、最近の半導体装置の高密度化、電子回路部品の用途の多様化による使用環境の変化から、高温度、高湿度下における電気部品の機能維持の信頼性が、エポキシ樹脂組成物に対して要求されている。しかし、従来の組成物では次に示すような根本的な問題があり、要求される高温度、高湿度下の電気特性を満足することが困難であった。

即ち、従来のエポキシ樹脂組成物による樹脂封止の耐湿性、耐腐食性の低さはいずれも樹脂と電気部品とが直接接していることと樹脂封止が気密封止でないことに寄因するため、その改善は極めて難しいことであった。エポキシ樹脂は硬化物中に残存する極性基等により、水分を吸湿したり透湿する。さらにエポキシ樹脂には合成時に原料として用いられているエピクロルヒドリンから由来

する塩素、あるいは脱塩素用として使用する水酸化ナトリウムから由来するナトリウム等のイオン性不純物を含んでおり、素原料中に多量に該イオン性不純物が混入している。しかして、上記吸湿あるいは透湿した水分とイオン性不純物の相互作用により、樹脂封止された電気部品の耐湿性の低下、リーク電流の増加等の機能の低下が生じ、更にはそれらの電気部品に用いられているアルミニウム配線や電極を腐食させ、最終的には断線まで至らしめる。

また、高温時には、樹脂中に含まれるイオン性不純物やその他の極性物質が熱運動の活性化とともに動きやすくなり、電子等の部品に電界が発生した場合、樹脂と電子等の部品の界面でこのイオン性不純物がさらに活性化され、電気特性を局部的に低下させ、水分があれば腐食が急激に進行し、悪影響を及ぼす。

そこで、これらの問題に対処するため、最近では、エポキシ樹脂中のイオン性不純物を低減させたり、電気部品と樹脂との接着性を高めて、水分

— 8 —

の浸入を遮断しようとすることが提案されている。しかし、まだ樹脂中から完全にイオン性不純物を除去することは困難であり、更に電気部品と樹脂との接着性の向上に伴う樹脂封止時の離型性の問題も生じてくる。

本発明者らは、上記の欠点に鑑み、試験検討の結果、エポキシ樹脂組成物中に水分やイオン性不純物の浸入を防ぐ防錆膜を形成する成分を配合しておき、該エポキシ樹脂組成物による樹脂封止時あるいはその後に防錆膜形成成分をしみ出させて、電気部品表面に防錆膜を形成させることを考え、本発明をなすに至った。

本発明は、耐湿性、防錆性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、フノリンまたはフノリン誘導体の一方または双方及び木ろうからなる添加剤が、エポキシ樹脂組成物を樹脂封止剤等として使用した際に、該組成物と被塗物との間に介在し、外部の水分、イオン性不純物が被塗物表面に浸入していくのを防止する作用効果を発揮するためと考えられる。このように、本発明の樹脂組成物は、被塗物との境界面への水分、イオン性不純物の浸入を防止するので、耐湿性、防錆性、接着性に優れているのである。

できる。

本発明においてかかる効果が得られるのは、エポキシ樹脂と混在させたフノリンまたはフノリン誘導体の一方または双方及び木ろうからなる添加剤が、エポキシ樹脂組成物を樹脂封止剤等として使用した際に、該組成物と被塗物との間に介在し、外部の水分、イオン性不純物が被塗物表面に浸入していくのを防止する作用効果を発揮するためと考えられる。このように、本発明の樹脂組成物は、被塗物との境界面への水分、イオン性不純物の浸入を防止するので、耐湿性、防錆性、接着性に優れているのである。

また、本発明のエポキシ樹脂組成物は上記効果を有するため、電気部品の封止用樹脂以外にも、接着剤或いは接着剤等にも用いることができる。

次に、本発明の樹脂組成物を電気部品の封止剤として使用した場合、その樹脂封止時あるいはその後に電気部品の表面とエポキシ樹脂との境界面において、上記添加剤が防錆膜を形成するものと考えられる。しかして、その結果外部からの水分

— 6 —

—112—

— 8 —

およびエポキシ樹脂中のイオン性不純物が電子部品表面へ侵入するのを遮断し、電気部品の絶縁性の低下、あるいはリーク電流の増加等の機能の低下を防ぐことができ、電気部品の寿命を伸ばすことができるのである。

また、上記のごとき防錆膜形成成分としてのラノリン等の添加剤が、エポキシ樹脂組成物中に含まれているため、電気部品表面に防錆膜を塗布するという工程は全く不要である。

本発明において用いられるエポキシ樹脂は、通常知られるものであり、特に限定されない。例えばグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、フェノールノボラック系エポキシ樹脂、クレゾールノボラック系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂等が挙げられる。

しかし、これらエポキシ樹脂は1種もしくは2種以上の混合物で用いてもよい。上記エポキシ樹脂の中でも電気特性、耐熱性等の面からフェノールノボラック系エポキシ樹脂、クレゾールノボ

ラック系エポキシ樹脂が好ましく、最も優れた特性を得ることができる。これらのエポキシ樹脂は、次に示す硬化剤によって硬化反応を起し固化する。

次に、硬化剤としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水メチルナジン酸等の酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、芳香族アミンアダクト等の芳香族アミン、ボリメチレンジアミン、メンタンジアミン等の脂肪族または脂環式アミン、フェノール樹脂、クレゾール樹脂等の合成樹脂初期結合物等が挙げられるが、特に制限されるものではない。しかし、上記硬化剤の中でも電気特性、耐熱性等の面からフェノール樹脂、クレゾール樹脂等の合成樹脂初期結合物が好ましい。

本発明において、エポキシ樹脂と硬化剤の配合比については、硬化剤の官能基の数とエポキシ樹脂のエポキシ基の数との化学当量比が0.5～1.5の範囲内にあるように配合することが、保存安定性、硬化速度、硬化後の熱的・力学的性質等の硬化特性上好ましい。更に、優れた硬化特性は上記

— 7 —

化学当量比が0.8～1.2の範囲内にあるときに得ることができる。

また、本発明において、上記硬化剤を用いた場合、その硬化速度を促進するため、硬化促進剤を用いてもよい。該硬化促進剤は、特に制限されるものではないが、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-4-ジメチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリエチルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルビペラジン等のアミン類、トリエチルアミン等とBF<sub>3</sub>との錯化合物等が挙げられる。また、これらの硬化促進剤は1種もしくは2種以上の混合物で用いてもよい。しかしてこの硬化促進剤の配合比は、一般にエポキシ樹脂100重量部に対して0.05～5重量部の範囲内でよい。

本発明にかかるラノリン、ラノリン導体及び木ろうの一部は、エポキシ樹脂及び硬化剤とは反応せず、エポキシ樹脂組成物による電気部品の樹脂封止時あるいはその後に、樹脂中から外部へし

— 8 —

み出していく。この添加剤の成分は、封止した電気部品表面に到達して、防錆膜を形成する。該防錆膜は、耐湿性に優れており、イオン性不純物の侵入を防いで、電気部品を保護することができる。上記添加剤としてのラノリンは、半毛脂を示し、脂肪酸と一価高級アルコールとのエスターであり、その種類は特に制限されるものではないが、不純物を含まない防錆膜を形成するために好ましくは、脱臭・脱水・脱色等の精製を行なったものがよい。また、該ラノリン導体としては、ラノリンからアルコール分を除去すること等により得られるラノリン脂肪酸およびラノリン酸バリウム、ラノリン酸マグネシウム、ラノリン酸亜鉛、ラノリン酸アルミニウム、ラノリン酸カルシウム、ラノリン酸ナトリウム等のラノリン脂肪酸金属塩等がある。本発明においては、ラノリンまたはラノリン導体の一方または双方を使用する。

上記ラノリンまたはラノリン導体の配合量としては、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～1.0重量部とすることが望ましい。0.1重量部

— 9 —

—113—

— 10 —

より少なくなると、本発明の耐湿、防錆効果が發揮され難く、一方、10重量部より多くなると、添加による効果の向上は認められるが組成物の他の特性、例えば接着性等が悪くなるおそれがある。

また、上記木ろうは、ハゼの木の果実の中果皮から抽出した脂肪で、パルミチン酸を主とするグリセリドから成り、二塩基酸グリセリドを含むものである。該木ろうとしては、その原産地、精製方法、精製度合、酸価、けん度、ヨウ素価、融点について特に限定されない。

上記木ろうの配合量としては、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～10重量部とすることが望ましい。0.1重量部より少くなると、本発明の耐湿、防錆効果が發揮され難く、一方、10重量部より多くなると、添加による効果の向上は認められるが、むしろ他の特性例えば接着性などを低下させるおそれがある。更に優れた耐湿性、防錆性は、上記配合量が1～8重量部の範囲内にある時に得られる。

本発明は上記成分即ち(a)エポキシ樹脂、(b)硬化

剤、(c)上記ラノリン等の添加剤の成分のみから構成されてもよいが、さらに無機充填剤を添加配合することにより、寸法安定性、熱的特性、作業性等の改善されたエポキシ樹脂組成物を導くことができる。

無機充填剤としては、例えばジルコニア、アルミナ、タルク、クレー、マグネシア、溶融シリカ、結晶シリカ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス纖維、ミルドファイバー等が挙げられる。これらの中で溶融シリカ、結晶シリカが最も好ましい。

また、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は必要に応じて、例えば天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類もしくはこれらの混合物等の難燃剤、塗素化パラフィン、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、プロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、シランカッピング剤、チタンカッピング剤等の表面処理剤、カーボン

— 11 —

アフタ等の着色剤等を適宜添加配合しても差しつかえない。

本発明にかかるエポキシ樹脂組成物を製造する場合の一般的な方法としては、上記原料成分をヘンシエルミキサー等の混合機で充分混合した後、熱ロール機、ニーダー等の混練機により溶融混練して、冷却、粉碎する方法がある。

次に本発明の実施例を説明する。

#### 実施例

エポキシ樹脂としてのオルトクリゾールノボラックエポキシ樹脂単独またはこのものとビスフェノールA型エポキシ樹脂と、ラノリンとしての精製ラノリン又はラノリン酸金属塩としてのラノリン酸カルシウム及び木ろうとを第1表(配合量の数値はすべて重量部を表わす)に示すような配合割合で混合した。次いで、このものに硬化剤としてのフェノールノボラックを50重量部、硬化促進剤としての2-フェニルイミダゾール8重量部、無機充填剤としての溶融シリカ850重量部、表面処理剤としてのエポキシシラン2重量部、難燃

— 12 —

剤としてのカルナバワックス2重量部を添加して、混合した。次いで、このものを90℃の温度下で、10分間ロール機で溶融混練し、直ちに冷却固化させ、粉碎した。その後、この粉碎物をタブレット状に成型し、本発明にかかる8種類のエポキシ樹脂組成物(第1表の試料A1～8)を調製した。

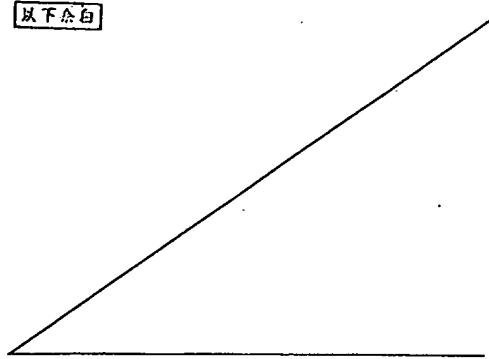
また、比較のため、第1表に示すごとく、添加剤として精製ラノリンのみ、あるいは木ろうのみ、及び添加剤は用いることなく、それ以外は上記試料A1、2と同様な成分、配合量、条件下で比較用エポキシ樹脂組成物を調製した(第1表の試料C1～C8)。

上記8種類のエポキシ樹脂組成物を用い、アルミニウム配線、電板を有するモデル電子に対して、175℃、3分間でトランスマスター成形機により封止を行ない、さらに186℃、8時間加熱することにより後硬化させ、樹脂封止を行なった。これらの封止した試料について、その性能をテストするため、これら試料を181℃、2 atm、飽和水蒸気中で12Vのバイアスをかけて、プレッジ

ヤーク・カーテ試験を行なった。これにより各試料の平均寿命を測定して、その耐湿性を評価した。その結果を第2表に示す。ここに平均寿命とは、アルミニウム配線あるいは電極が腐食されて、電気伝導性がなくなるまでの時間をいう。

第2表より明らかなように、本発明にかかるエポキシ樹脂組成物を用いた場合には、高温度、高湿度下においても、従来の比較組成物に比して、著しく平均寿命が向上しており、本発明の樹脂組成物は電気部品の封止用樹脂としてもきわめて有用なものであることが分る。

以下余白



第1表

| 試料名    | 本発明                 |     |     | 比較例 |     |     |
|--------|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|        | 1                   | 2   | 3   | C1  | C2  | C8  |
| エポキシ樹脂 | オルトクリゾールノボラックエポキシ樹脂 | 100 | 100 | 75  | 100 | 100 |
|        | ビスフェノールA型エポキシ樹脂     | —   | —   | 85  | —   | —   |
| 添加剤    | 精製ラノリン              | 1   | —   | 1   | 1   | —   |
|        | ラノリン酸カルシウム          | —   | 1   | —   | —   | —   |
|        | 木ろう                 | 2   | 2   | 2   | —   | 2   |

第2表

| 試料名      | 本発明 |     |     | 比較例 |     |    |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|----|
|          | 1   | 2   | 3   | C1  | C2  | C8 |
| 平均寿命(hr) | 325 | 870 | 295 | 200 | 185 | 90 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**